

JP55147561

Publication Title:

PRODUCTION OF CARBON BLACK GRAFT POLYMER

Abstract:

Abstract of JP55147561

PURPOSE:To obtain carbon black graft polymer in high yield, by a method wherein carbon black is mixed with a vinyl monomer, the mixt. is heated at a temp. of not lower than a temp. at which polymn. is initiated, and the mixt. is irradiated with ionizing radiation. **CONSTITUTION:**A mixt. of carbon black and a vinyl monomer is heated at a temp. of not lower than a temp. at which polymn. is initiated. Then the mixt. is irradiated with ionizing radiation of 1-100 mega rads. A reaction mechanism for the enhancement of yields of carbon black graft polymer by the irradiation of the ionizing radiation is presumed that active gp. are produced in a homopolymer, the active gp. of the homopolymer are combined with the surface of carbon black or are recombined with active gp. of a polymer, said active gp. being chemically bonded to the surface of the carbon black, thereby increasing the yield of carbon black graft polymer. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑬ 公開特許公報 (A)

昭55—147561

⑭ Int. Cl.³

C 09 C 1/56

C 08 F 2/44

292/00

識別記号

庁内整理番号

7016—4 J

6505—4 J

7167—4 J

⑮ 公開 昭和55年(1980)11月17日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑯ カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭ダウ株式会社内

⑰ 特 願 昭54—55679

⑱ 出 願 昭54(1979)5月9日

⑲ 発 明 者 井上正

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭ダウ株式会社内

⑳ 発 明 者 桑原積

㉑ 発 明 者 吉江清敬

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭ダウ株式会社内

㉒ 出 願 人 旭ダウ株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目1
番2号

明 細 書

1. 発明の名称

カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法

2. 特許請求の範囲

カーボンブラック及びビニルモノマーよりなる混合物を重合開始温度以上に加熱し、次いで、イオン化放射線を1〜100メガラッド照射することを特徴とするカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、カーボンブラック表面に重合体又は共重合体が化学的に結合したカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法に関し、詳しくは収率の改良されたカーボンブラックグラフトポリマーの新規な製造方法に関するものである。

従来、カーボンブラックは、着色性、導電性、耐熱性、耐薬品性等に優れるため、種々の目的で広く使用されている。

しかし、カーボンブラックは、その形状が粉状又は粒状のため、単独で使用されることが少なく、

通常、ゴムや樹脂等の固状の基材又は水や溶剤等の液体に均一に分散されてその特性を発揮する。

しかし、カーボンブラックは、通常の混合又は分散条件では、熔解も液化もしない高分子物質であり、しかもカーボンブラック粒子間の凝集力に比べて、他の高分子、水及び溶剤等との親和力が弱いため、均一に混合又は分散することが極めて困難であった。

この問題を解決するために、カーボンブラック表面を、各種の界面活性剤や樹脂で被覆して、固状又は液状の基材との親和性を高めることにより、カーボンブラックを均一に混合又は分散する技術が数多く検討されている。

中でも、重合性ビニルモノマーをカーボンブラック共存中で重合させることにより得られるカーボンブラックグラフトポリマーは、重合性ビニルモノマーの種類を適当に選択することにより、親水性及び／又は親油性を適宜、変更することができ、近年、多大の注目を浴びている。

このカーボンブラックグラフトポリマーを製造

する方法として、例えば特公昭42-22047号公報、特公昭44-3826号公報、特公昭45-17248号公報、特公昭46-26970号公報により開示されているが、これらの方法で得られるカーボンブラックグラフトポリマーの収率は、良くて25%程度であり、通常、数%〜10%程度であり、大半はビニル系ホモポリマーの形で混合されているにすぎず、結局、カーボンブラックの表面処理効率の極めて悪いものであつた。また、特公昭49-11557号公報では従来のカーボンブラックグラフトポリマーの収率を改良する方法が開示されているが、この方法では、特殊な方法で製造したカーボンブラック粉末を使用することが要旨であり、一般に市販されているカーボンブラック粉末を使用して収率の高いカーボンブラックグラフトポリマーを製造する方法は、いまだ知られていない。

本発明者らは、一般に市販されているカーボンブラック粉末を使用して、収率良くカーボンブラックグラフトポリマーを製造することを目的とし

- 3 -

例えば、親水性の改善には、アクリル酸等の親水基を有するものを、また、親油性であれば、ステレン等の親油性の高いものを選択すれば良い。

また、カーボンブラック粉末とビニルモノマーの反応としては、非溶剤系又は溶剤系また、重合開始剤の使用又は未使用のいずれでも良いが、通常、ビニルモノマーの配合量が少ない場合には、カーボンブラックとビニルモノマーが均一に接触しやすい条件として溶剤系が好ましく、また、重合スピードを改善するためには、重合開始剤を少量添加することが好ましい。

イオン化放射線の照射量は、1〜100メガラッドの範囲が適当で、1メガラッド以下では、その効果が小さく、また100メガラッド以上照射しても、その効果は増大せず、上記した1〜100メガラッド、好ましくは、10〜80メガラッドが照射される。

イオン化放射線の照射により、カーボンブラックグラフトポリマーの収率が向上する機構については、いまだ定かでないが、カーボンブラックグ

- 5 -

て、鋭意検討を行つた結果、従来法で得られるカーボンブラックグラフトポリマーとビニルホモポリマーの混合生成物にイオン化放射線を照射することにより、極めて、カーボンブラックグラフトポリマー成分の増大した混合生成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明について説明すると、通常の製法によつて製造されたカーボンブラック粉末と重合性ビニルモノマーをビニルモノマーの重合開始温度以上に加熱し、次いで、反応生成物にイオン化放射線を照射することによつて達成される、従来法では得られなかつた、極めて収率良く、カーボンブラックグラフトポリマーを製造する方法である。

本発明に使用できるカーボンブラック粉末は、特に制限されることはなく、着色性、導電性、耐候性、耐薬品性等の目的に応じて選択すれば良い。

また、重合性ビニルモノマーとしては、通常カーボンブラックグラフトポリマーの製造に用いられるものであれば良く、親水性又は親油性又はその他の親和性等の目的に応じて適宜選択され、例

- 4 -

ラフトポリマーとホモポリマーの混合物にイオン化放射線が照射されることにより、ホモポリマーに発生した活性基が、カーボンブラック表面又は、カーボンブラック表面に化学的に結合したポリマーの活性基と再結合することにより、カーボンブラックグラフトポリマーの含有量が改善されるものと推察される。

この方法によつて得られる反応生成物は、カーボンブラックグラフトポリマーの含有量が多く、ホモポリマーの含有量が、極めて少ないために、従来法に比べて、少量のビニルモノマーの使用により極めて効率良く、カーボンブラック表面の改善が達成できるため、カーボンブラックの特性を十分に、生かすことができるばかりでなく、ホモポリマーの含有量が少ないために、ホモポリマーによる汚染や弊害を減じることができる。

実施例により、さらに詳細に本発明について説明する。

実施例1

100gのケッチェンブラックBC(ライオン

- 6 -

アクト社製の導電性カーボンブラック)を1gのエタノールに分散し、次いで、 α 、 α' -アゾイソプロニトリル及びアクリル酸モノマーを各々、2.5g及び200g添加し、エタノールの沸とう温度に加熱して、攪拌しながら約8時間反応を行った。

次いで、反応混合液からエタノールを蒸留法により除去し、約300gの生成物を得た。100℃のオープン中で、この生成物を十分に乾燥した後、ボールミルにより、微粉状に粉砕し、得られた微粉末に500KV-25mAの条件で、20メガラッド電子線を照射し、最終生成物を得た。

沸とう水にてホモポリマーを抽出する方法により、カーボンブラックグラフトポリマーの収率を測定したところ75%であつた。

実施例2

100gのデカンプラック(電気化学製の導電性カーボンブラック)を1gのエタノール中に分散し、次いで α 、 α' -イソプロニトリル及びメタアクリル酸を各々2.5g及び50g添加し、エ

タノールの沸とう温度に加熱して、攪拌しながら、約6時間反応を行った。エタノールを蒸留除去後、実施例1と同様乾燥及び粉砕し、微粉状の生成物を得た。次いでこの生成物に、500KV-25mAの条件で電子線を50メガラッド照射して150gの最終生成物を得た。

沸とうメタノールにてホモポリマーを抽出した結果、カーボンブラックグラフトポリマーの含有量は65%であつた。

実施例3

100gのケッチエンブラックに400gの α クリロニトリルを混合し、密閉容器中にて、100℃の条件で10時間反応を行い、得られた生成物に、 γ 線を20メガラッド照射して最終生成物を得た。ジメチルフォルムアミドで、ホモポリマーを抽出した結果、カーボンブラックグラフトポリマーの収率は、68%であつた。

比較例1、比較例2、比較例3

実施例1、実施例2、実施例3の電子線を照射する前の生成物のカーボンブラックグラフトポリ

- 7 -

- 8 -

マーの収率を測定したところ、それぞれ、21%、16%、5%と低いものであつた。

特許出願人 旭ダウ株式会社

- 9 -